

Doc. I-1 on ss 41 from WPIL using MAX

©Derwent Information

Use of new and known N-acylated pyroglutamic acid derivs. - as activator for inorganic peroxy cpds., in bleaching, washing, cleaning and disinfecting compsns.

Patent Number : DE4338922

International patents classification : C11D-003/39 A01N-059/00 A61L-002/16 C07D-207/27 C07D-207/28 C07D-487/16 C11D-003/28 D06L-003/02

*** Abstract :**

DE4338922 A N-Nonanoyl-pyroglutamic acid and its alkali salts are new.

Also claimed is the use of N-acylpyroglutamic acid derivs. of formula (I) or (II) as activators for inorganic peroxy cpds. in aq. systems, esp. in bleaching, cleaning, washing and disinfecting liquors. R1 = H, 1-4C alkyl, alkali metal or NH4; R2 = 1-11C satd. or olefinically unsatd. hydrocarbon gp., (where the longest chain is opt. broken by ether bridge(s), (opt. subst. by 1 or 2 COOH, 1-3C alkoxy, -N(1-3C alkyl)3+Cl- or opt. mono- or di-R- subst. Ph)) or opt. mono- or di-substd.-R-Ph, or a gp. of formula (a); R = 1-4C alkyl, COOH, -SO2H, CN, -N(1-3C alkyl)3+Cl- or NO2; n = 2-12. ADVANTAGE - (I) has activator activity equal to that of EDTA on cotton soiled with tea, coffee, red wine, curry, tomato ketchup or clay, and better activity when the soil was tomato. (Dwg.0/0)

*** Publication data :**

Patent Family : DE4338922 A1 19950518 DW1995-25 C11D-003/39 10p * AP: 1993DE-4338922 19931115

W09514075 / A1 19950526 DW1995-26 C11D-003/39
AP: 1994WO-EP02569 19940803

EP-729503 A1 19960904 DW1996-40 C11D-003/39 Ger FD:
Based on W09514075 AP: 1994EP-0926143 19940803; 1994WO-EP02569 19940803 DSR: DE FR GB IT
Priority n° : 1993DE-4338922 19931115

Covered countries : 4

Publications count : 3

Cited patents : EP-135444; EP-399584; EP-427224 I.Jnl.Ref

*** Patentee & Inventor(s) :**

Patent assignee : (DEGS) DEGUSSA AG

Inventor(s) : DEL GROSSO M; THIELE G

*** Accession codes :**

Accession N° : 1995-186717 [25]

Sec. Acc. n° CPI : C1995-086772

Sec. Acc. n° non-CPI : N1995-146201

*** Derwent codes :**

Manual code : CPI: D09-A01A D11-B01D
E06-D16 E07-D03

Derwent Classes : D22 D25 E13 P34

*** Update codes :**

Basic update code : 1995-25

Equiv. update code : 1995-26

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

| | | |
|---|-----------|--|
| (51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C11D 3/39 | A1 | (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/14075 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 26. Mai 1995 (26.05.95) |
|---|-----------|--|

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP94/02569
(22) Internationales Anmeldedatum: 3. August 1994 (03.08.94)
(30) Prioritätsdaten:
P 43 38 922.8 15. November 1993 (15.11.93) DE
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): DE-
GUSSA AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Weiss-
frauenstrasse 9, D-60311 Frankfurt (DE).
(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): THIELE, Georg [DE/DE];
Richard-Wagner-Strasse 34, D-63452 Hanau (DE). DEL
GROSSO, Michael [DE/DE]; Waldstrasse 23, D-63579
Freigericht (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: CA, CN, JP, KR, US, europäisches
Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT,
LU, MC, NL, PT, SE).

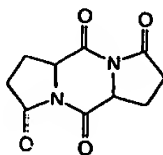
Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: ACTIVATORS FOR INORGANIC PEROXY COMPOUNDS

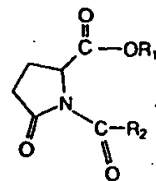
(54) Bezeichnung: AKTIVATOREN FÜR ANORGANISCHE PERSAUERSTOFFVERBINDUNGEN

(57) Abstract

The invention concerns the use of N-acylated pyroglutamic acid derivatives of the formula (I ou II), in which R¹ is preferably H or Na and R² is an optionally substituted aliphatic or aromatic hydrocarbon group, preferably a straight-chain alkyl group, as activators for inorganic peroxy compounds in aqueous systems, in particular for low-temperature bleaches. The invention also concerns bleaching, washing, cleaning and disinfecting agents containing such activators. The bleaching power of the compounds identified as activators is at least equivalent to that of tetraacetythylenediamine (TAED) and exceeds it in some cases.



(I)



(II)

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft die Verwendung von N-acylierten Pyroglutaminsäurederivaten der Formel (I) oder (II), worin R¹ bevorzugt H oder Na und R² ein aliphatischer oder aromatischer, gegebenenfalls substituierter Kohlenwasserstoffrest, vorzugsweise ein linearer Alkylrest ist, als Aktivator für anorganische Persauerstoffverbindungen in wäßrigen Systemen, insbesondere für die Niedrigtemperaturbleiche. Die Erfindung betrifft ferner solche Aktivatoren enthaltende Bleich-, Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionsmittel. Die als Aktivatoren erkannten Verbindungen reichen bezüglich ihrer Bleichleistung an das Niveau des TAED heran und übertreffen dieses in einigen Fällen.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| | | | | | |
|----|--------------------------------|----|-----------------------------------|----|--------------------------------|
| AT | Österreich | GA | Gabon | MR | Mauretanien |
| AU | Australien | GB | Vereinigtes Königreich | MW | Malawi |
| BB | Barbados | GE | Georgien | NE | Niger |
| BE | Belgien | GN | Guinea | NL | Niederlande |
| BF | Burkina Faso | GR | Griechenland | NO | Norwegen |
| BG | Bulgarien | HU | Ungarn | NZ | Neuseeland |
| BJ | Benin | IE | Irland | PL | Polen |
| BR | Brasilien | IT | Italien | PT | Portugal |
| BY | Belarus | JP | Japan | RO | Rumänien |
| CA | Kanada | KE | Kenya | RU | Russische Föderation |
| CF | Zentrale Afrikanische Republik | KG | Kirgisistan | SD | Sudan |
| CG | Kongo | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | SE | Schweden |
| CH | Schweiz | KR | Republik Korea | SI | Slowenien |
| CI | Côte d'Ivoire | KZ | Kasachstan | SK | Slowakei |
| CM | Kamerun | LJ | Liechtenstein | SN | Senegal |
| CN | China | LK | Sri Lanka | TD | Tschad |
| CS | Tschechoslowakei | LU | Luxemburg | TG | Togo |
| CZ | Tschechische Republik | LV | Lettland | TJ | Tadschikistan |
| DE | Deutschland | MC | Monaco | TT | Trinidad und Tobago |
| DK | Dänemark | MD | Republik Moldau | UA | Ukraine |
| ES | Spanien | MG | Madagaskar | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| FI | Finnland | ML | Mali | UZ | Usbekistan |
| FR | Frankreich | MN | Mongolei | VN | Vietnam |

Aktivatoren für anorganische Persauerstoffverbindungen

Beschreibung

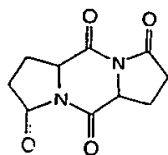
- 5 Die Erfindung richtet sich auf die Verwendung von N-acylierten Pyroglutaminsäurederivaten als Aktivatoren für anorganische Persauerstoffverbindungen, wie insbesondere Wasserstoffperoxid und Wasserstoffperoxid freisetzende Verbindungen. Die Erfindung richtet sich ferner auf
- 10 Bleich-, Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionsmittel, welche diese Aktivatoren enthalten.

- Anorganische Persauerstoffverbindungen werden als Oxidationsmittel in Bleich-, Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionsmitteln eingesetzt, um die Wirkung derartiger
- 15 Mittel zu verbessern. Als Persauerstoffverbindungen kommen insbesondere Wasserstoffperoxid und solche Stoffe zum Einsatz, welche in wäßriger Lösung Wasserstoffperoxid freisetzen, wie Perborate und Percarbonate. Die Wirkung der anorganischen Persauerstoffverbindungen hängt außer vom pH-
- 20 Wert maßgeblich von der Temperatur ab. Während bei Temperaturen oberhalb etwa 80 °C eine gute Wirkung erzielt wird, ist bei der Verwendung der genannten anorganischen Persauerstoffverbindungen bei niedrigeren Temperaturen, insbesondere bei 60 °C oder 40 °C oder darunter, die
- 25 Mitverwendung sogenannter Aktivatoren erforderlich. Bei den Aktivatoren handelt es sich überwiegend um N-Acyl- oder O-Acylverbindungen. In wäßriger Phase bilden sich aus den anorganischen Persauerstoffverbindungen und den Aktivatoren Percarbonsäuren, welche ein höheres Oxidationspotential als
- 30 H₂O₂ und diese freisetzende Verbindungen aufweisen und daher auch im Niedertemperaturbereich eine gute Wasch-, Reinigungs-, Bleich- und Desinfektionswirkung entfalten.

Unter den N-Acylverbindungen sind zahlreiche Stoffklassen als Aktivatoren vorgeschlagen worden, darunter: N,N,N',N'-Tetraacetyl-ethylendiamin (TAED), N,N,N',N'-Tetraacetyl-glykoluril (TAGU), N,N'-Di(alkoxycarbonyl)-hydantoine (US 3,928,223), N-Mono- und N,N'-Di(C₁- bis C₄)alkanoyl-hydantoine (DE-A 14 67 582 und DE-C 19 49 561), N-(C₁- bis C₄)Alkyloxycarbonylsuccinimide (US 3,928,223) und N,N'-Diacyl-2,5-diketopiperazine (DE-A 20 38 106). Trotz dieser Vielfalt konnte sich im Markt von den N-Acylverbindungen im wesentlichen nur TAED durchsetzen. Sowohl beim TAED als auch bei etlichen anderen N-Acylverbindungen werden nicht alle Acylgruppen in die entsprechenden Percarbonsäuren überführt - aus TAED entstehen maximal 2 Mol Peressigsäure.

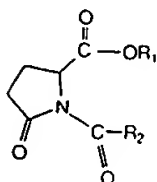
In Anbetracht des wachsenden Bedarfs an Wasch-, Bleich-, Reinigungs- und Desinfektionsmitteln für den Niedertemperaturbereich besteht auch ein Interesse an weiteren Aktivatoren auf der Basis von N-Acylverbindungen, welche im wesentlichen an das Eigenschaftsbild des TAED heranreichen und/oder dieses in dem einen oder anderen Punkt übertreffen. Die Aktivatoren sollten nach Möglichkeit aus leicht verfügbaren und biologisch abbaubaren Rohstoffen zugänglich sein.

Gefunden wurde, daß sich N-acylierte Pyroglutaminsäurederivate der Formel (I)



Formel (I)

oder allgemeinen Formel (II)



Formel (II)

worin bedeuten:

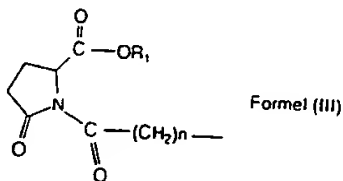
R^1 Wasserstoff, C_1 - bis C_4 -Alkyl, Alkalimetall oder Ammonium,

- 5 R^2 linearer oder verzweigter gesättigter oder olefinisch ungesättigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 11 C-Atomen, dessen längste Kette durch eine oder mehrere Etherbrücken unterbrochen sein kann und der zusätzlich ein oder zwei Substituenten aus der Reihe
- 10 Carboxy, C_1 - bis C_3 -Alkoxy, $-N((C_1-C_3)\text{alkyl})_3^+Cl^-$, Phenyl oder ein- oder zweifach substituiertes Phenyl aufweisen kann,

- oder Phenyl oder ein- oder zweifach substituiertes
- 15 Phenyl, wobei die Substituenten C_1 - bis C_4 -Alkyl, Carboxy, $-SO_3H$, $-CN$, $-N((C_1-C_3)\text{alkyl})_3^+Cl^-$ oder $-NO_2$ sein können,

oder ein Rest der allgemeinen Formel (III)

20



- wobei R^1 die vorgenannte Bedeutung hat und n für eine
- 25 ganze Zahl zwischen 2 und 12 steht,

als Aktivatoren für anorganische Persauerstoffverbindungen in wäßrigen Systemen, insbesondere in Bleich-, Reinigungs-, Wasch- und Desinfektionsflotten, gut verwenden lassen.

- 30 Bei der bevorzugten Verbindung gemäß Formel (I), welche in Form ihrer Diastereomeren vorliegen kann, handelt es sich um Cyclo-[pyroglutamyl-pyroglutamyl], das auch als Tetrahydro-dipyrrolo[1,2-a; 1',2'-d]pyrazin-3,5,8,10-tetraon bezeichnet wird. Die Verbindung gemäß Formel (I)

ist bekannt - GB 1 068 814 und J. Amer. Chem. Soc. (1952), Vol. 74, 2859-2864 - sie war bisher aber nicht als Aktivator bekannt. Die Verbindung (I), welche in einfacher Weise aus racemischer oder optisch aktiver

- 5 Pyroglutaminsäure und Essigsäureanhydrid erhältlich ist, kann sowohl als N-acyliertes Pyrrolidon als auch als N-acyliertes Diketopiperazin aufgefaßt werden. Die optisch aktive Ausgangsverbindung L-Pyroglutaminsäure ist leicht aus auf fermentativem Wege erhältlichlicher L-Glutaminsäure
10 zugänglich.

- Überraschenderweise erwies sich das N-acylierte Pyroglutaminsäurederivat der Formel (I) als sehr wirksamer Aktivator: Im Mittel über sechs Testansmutzungen auf Baumwolle (angeschmutzt mit Tee, Kaffee, Rotwein, Curry,
15 Tomatenketchup und Lehm) reicht die Bleichwirksamkeit dieses Aktivators an diejenige des TAED's heran und übertrifft diese bei Anschmutzungen wie Tomate deutlich.

- Als Aktivator verwendbare N-acylierte racemische oder optisch aktive Pyroglutaminsäurederivate der allgemeinen
20 Formeln (II) und (III) sind durch Acylierung von DL-, L- oder D-Pyroglutaminsäure mit einem Acylhalogenid oder Carbonsäureanhydrid in an sich bekannter Weise erhältlich. Einige der erfindungsgemäß als Aktivator verwendbaren N-Acylpyroglutaminsäuren, wie N-Acetylpyroglutaminsäure,
25 waren zwar bekannt- Chem. Pharm. Bull 29(9), 2699-2701 (1981) - nicht jedoch deren Verwendbarkeit als Aktivatoren. Bisher nicht beschriebene Verbindungen der Formel (II), wie N-Hexanoyl-, N-Heptanoyl, N-Octanoyl und N-Nonanoylpyroglutaminsäure, und unter die Formel (III)
30 fallende Verbindungen, wie N,N'-Dodecan-1,12-diöyl-di-2-pyrrolidon-5-carbonsäure, aus welcher in Gegenwart von Wasserstoffperoxid die als besonders bleichwirksam bekannte Diperoxydodecandisäure in situ gebildet wird, lassen sich in analoger Weise wie die vorbekannten Stoffe aus
35 Pyroglutaminsäure und den Säurehalogeniden der

Monocarbonsäuren (für Aktivatoren gemäß Formel (II)) beziehungsweise α,ω -Dicarbonsäuren (für Aktivatoren gemäß Formel (III)) herstellen. Aktivatoren gemäß Formel (II) erwiesen sich, obgleich pro Mol nur ein Mol Persäure 5 gebildet werden kann, als überraschend wirksam: Bei gewichtsgleichem Einsatz ist die Bleichwirkung dieser Aktivatoren bei der 60 °C-Wäsche vergleichbar mit derjenigen von TAED.

Bei den Aktivatoren gemäß Formel (II) bzw. (III) bedeutet 10 der Rest R^1 H, Methyl, Ethyl, Propyl oder Butyl oder in Form des Kations Li, Na, K oder NH_4 . Bevorzugt werden Stoffe mit R^1 gleich H oder Alkalimetall, insbesondere Na. Im Prinzip kann R^1 auch für ein Äquivalent eines 15 Erdalkalimetalls stehen, solche Stoffe werden aber nicht bevorzugt, um den an sich unerwünschten Gehalt an Erdalkalitionen in den Wasch- und Bleichflotten nicht zu erhöhen. Ausgehend von Pyroglutaminsäure oder Pyroglutamaten zur Herstellung der Aktivatoren gelangt man unmittelbar zu Stoffen mit der bevorzugten Bedeutung für 20 R^1 . Durch Überführung von R^1 gleich H in R^1 gleich Na kann die Löslichkeit von Verbindungen der Formel (II) erhöht werden, was insbesondere zweckmäßig ist, wenn R^2 ein für einen längeren Kohlenwasserstoffrest, Benzyl oder Phenyl steht.

25 Die Bedeutung für R^2 kann, wie schon ausgeführt, sehr unterschiedlich sein. Besonders zweckmäßig steht R^2 für eine lineare Alkylgruppe mit 1 bis 11 C-Atomen, wie Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Decyl, Undecyl. Olefinische Kohlenwasserstoffreste, wie Vinyl, 30 Allyl, Propen-2-yl, sind möglich, werden aber weniger bevorzugt. Die Zahl und Größe der Substituenten am Kohlenwasserstoffrest wird im allgemeinen niedrig gehalten, um das Molekulargewicht der resultierenden Percarbonsäure zu begrenzen. Als aromatischer Rest R^2 wird außer Phenyl

substituiertes Phenyl mit vorzugsweise einer oder zwei Carboxy- oder Sulfogruppen bevorzugt.

Verbindungen vom Formeltyp (III) sind neu. Besonders zweckmäßig steht n für 2, 3, 4 und 10. Die zur Herstellung dieser Verbindungen erforderlichen Dicarbonsäuren, nämlich 5 Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure und Dodecandisäure, deren Dichloride mit 2 Mol Pyroglutaminsäure unter Bildung von (III) umgesetzt werden, sind leicht verfügbar. R¹ ist auch bei den Stoffen der 10 Formel (III) vorzugsweise Wasserstoff oder Natrium.

Die erfindungsgemäße Verwendung betrifft die Aktivierung anorganischer Persauerstoffverbindungen, insbesondere H₂O₂ und solche Verbindungen, welche in wäßriger Phase Wasserstoffperoxid freisetzen. Hervorzuheben sind 15 Perborate, insbesondere Natriumperborat-monohydrat, Natriumperborat-tetrahydrat, superoxidiertes Natriumperborat, und Natriumpercarbonat (2 Na₂CO₃·3 H₂O₂). Einsetzbar sind auch Perphosphate, Persilikate und Persulfate. Bei der Aktivierung können auch mehrere 20 anorganische Perverbindungen zugegen sein.

Bei der Verwendung werden anorganische Persauerstoffverbindungen und Aktivatoren in einem Verhältnis von 1 Mol Aktivsauerstoff zu 0,05 bis 1 Mol, vorzugsweise 1 zu 0,1 bis 0,5 Mol Aktivator eingesetzt.

25 Die erfindungsgemäß zu verwendenden Aktivatoren können zur Aktivierung in reiner Form oder mit Hilfsstoffen, wie Granulierhilfsmitteln, Stabilisatoren, pH-regulierenden Stoffen, eingesetzt werden; geeignete Zugabeformen sind 30 Pulver, Pasten, Tabletten, Granulate oder umhüllte Granulate.

Je nach Verwendungszweck können die Aktivatoren und anorganischen Persauerstoffverbindungen außer in rein wäßriger Phase auch in wäßrig-organischer Phase zum Einsatz

kommen. Ein rein wäßriges Milieu liegt bei den üblichen Wasch-, Bleich- und Reinigungsflotten vor. Ein wäßrig-organisches Milieu kann bei Anwendungen zur Desinfektion sowie bei technischen Oxidationsprozessen zweckmäßig sein.

- 5 Der pH-Wert des Reaktionsmediums kann zwischen etwa 4 und 13 liegen, vorzugsweise wird aber im alkalischen Bereich, meist bei pH 8 bis 11, gearbeitet, da in diesem Bereich sowohl die in situ-Bildung der organischen Persäure gut abläuft als auch die Stabilität der Perverbindungen
10 befriedigend ist.

- Ein weiterer Gegenstand der Erfindung richtet sich auf Bleich-, Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionsmittel, welche eine anorganische Persauerstoffverbindung und einen Aktivator aus der Reihe der erfindungsgemäß verwendbaren
15 und vorstehend beschriebenen N-acylierten Pyroglutaminsäuren der Formel (I), (II) oder (III) enthalten.

- In den Mitteln können ein oder mehrere anorganische Persauerstoffverbindungen sowie ein oder mehrere
20 Aktivatoren, darunter mindestens ein erfindungsgemäßer und bei Bedarf auch handelsübliche oder andere vorbekannte Aktivatoren enthalten sein.

- Erfindungsgemäß zu verwendende Aktivatoren und anorganische Persauerstoffverbindungen können mit allen üblichen
25 Bestandteilen von Wasch- und Bleichmitteln kombiniert werden, um zu Wasch- und Bleichmitteln zu gelangen, welche zur Textilbehandlung im Nieder- und Mitteltemperaturbereich, aber auch zur Kochwäsche geeignet sind.

- 30 Hauptbestandteile solcher Wasch- und Bleichmittel sind, neben den erwähnten Perverbindungen und Aktivatoren, Gerüstsubstanzen (Builder) und Tenside. Unter den Buildern sind insbesondere Natriumaluminiumsilikate (Zeolithe),

kondensierte Phosphate, Alkalisilikate, Alkalicarbonate, komplexierende Aminocarbonsäuren, Polyphosphonsäuren, mehrwertige Hydroxycarbonsäuren sowie Polycarbonsäuren und Salze der genannten Säuren zu nennen. Unter den Tensiden
 5 sind insbesondere nichtionische Tenside, wie Fettalkohol- und Alkylphenol-polyethylenglykolether sowie langkettige Alkylglykoside, und anionische Tenside, wie Alkylbenzolsulfonate und Sulfate von Fettalkoholen und Polyethylenglykolmonoethern, hervorzuheben. Weitere Stoffe
 10 der Wasch- und Bleichmittel sind Elektrolyte, pH-regulierende Stoffe, Stabilisatoren, Schaumregulatoren, Vergrauungsinhibitoren, optische Aufheller, Enzyme, Avivagemittel. Die in derartigen Mitteln zu verwendenden Stoffe und Einsatzmengen sind dem Fachmann bekannt - eine
 15 Übersicht nebst Literatur vermittelt H.G. Hauthal in "Chemie in unserer Zeit" 26 (1992) Nr.6, 293-303).

Üblicherweise setzen sich erfindungsgemäße Wasch- und Bleichmittel etwa wie folgt zusammen:

- | | | |
|----|------------------|---|
| 20 | 5 bis 30 Gew.-%, | vorzugsweise 10 bis 25 Gew.-% anionische und/oder nichtionische Tenside, |
| 25 | 5 bis 60 Gew.-%, | vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-% Gerüstsubstanzen aus der Gruppe Natriumaluminiumsilikate, kondensierte Phosphate, Alkalisilikate, Alkalicarbonate, und deren Mischungen, |
| 30 | 0 bis 20 Gew.-%, | vorzugsweise 1 bis 8 Gew.-% Gerüstsubstanzen aus der Gruppe komplexierender Aminocarbonsäuren, Polyphosphonsäuren, Polycarbonsäuren oder deren Salze sowie deren Mischungen, |
| 35 | 2 bis 35 Gew.-%, | vorzugsweise 10 bis 25 Gew.-% anorganische Persauerstoffverbindungen |

- aus der Gruppe Natriumperborate und Natriumpercarbonat,
0,3 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-%
erfindungsgemäß zu verwendende
5 N-acylierte
Pyroglutaminsäurederivate als
Aktivatoren
ad 100 % übliche Hilfsstoffe und Wasser
- Reine Bleichmittel, wie sie als Zusatzmittel für
10 bleichmittelfreie Waschmittel zur Anwendung gelangen
können, setzen sich im allgemeinen wie folgt zusammen:
- 5 bis 50 Gew.-%, insbesondere 15 bis 35 Gew.-%,
anorganische Persauerstoffverbindungen,
insbesondere Na-perborat-monohydrat
15 oder - tetrahydrat oder/und
Natriumpercarbonat,
2 bis 50 Gew.-%, insbesondere 5 bis 25 Gew.-%
erfindungsgemäß zu verwendende
N-acylierte Pyroglutaminsäurederivate
20 als Aktivatoren,
0 bis 5 Gew.-% Peroxidstabilisatoren, wie
Wasserglas und Komplexbildner,
0 bis 40 Gew.-% pH-regulierende Mittel
ad 100 Gew.-% andere übliche Hilfsstoffe:
- 25 Erfindungsgemäße Reinigungsmittel enthalten im allgemeinen
Tenside, Builder, Persauerstoffverbindungen und
erfindungsgemäß zu verwendende Aktivatoren; Scheuermittel
enthalten zusätzlich abrasiv wirkende Bestandteile.
- Erfindungsgemäße Desinfektionsmittel basieren im
30 allgemeinen auf einer Kombination aus anorganischen
Perverbindungen und erfindungsgemäß zu verwendende
Aktivatoren sowie Hilfsstoffen aus der Reihe der
Stabilisatoren, Tenside, pH-regulierenden Stoffe und,
sofern erwünscht, organischen Lösungsmitteln und anderen

mikrobioziden Stoffen als die aus den Aktivatoren und Perverbindungen entstehenden Persäuren.

Beispiel 1

- 5 Cyclo-[pyroglutamyl-pyroglutamyl] (I)
280 g (2,2 Mol) L-Pyroglutaminsäure und 568 g (5,6 Mol)
Essigsäureanhydrid wurden 4 h unter Rückfluß gerührt.
Überschüssiges Lösungsmittel wurde im Rotationsverdampfer
entfernt, der verbliebene Rückstand mit 300 ml H₂O versetzt
10 und intensiv gerührt. Nach Filtration und Trocknung wurden
79 g als farbloser Feststoff erhalten. Die ¹H-NMR-
spektroskopischen Daten stehen mit der Struktur im
Einklang.

15 Beispiel 2

- N-Acetyl-2-pyrrolidon-5-carbonsäure
77,6 g (0,6 Mol) DL-Pyroglutaminsäure und 121,6 g (1,2 Mol)
Triethylamin wurden in 800 ml Acetonitril vorgelegt und
unter Rühren bei Eisbadtemperatur eine Lösung aus 67,2 g
20 (0,6 Mol) Acetylchlorid in 400 ml Acetonitril innerhalb von
15 min zugetropft. Anschließend ließ man 1 h bei
Raumtemperatur rühren, filtrierte die Reaktionsmischung,
entfernte das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer, nahm
den Rückstand in 2 l H₂O auf und stellte mit KOH-Lösung auf
25 einen pH-Wert von 6. Es wurde mit Essigester gewaschen und
der pH-Wert der wäßrigen Lösung auf 2 eingestellt.
Nachfolgende Extraktion mit Essigester und Trocknung der
organischen Phase (MgSO₄) ergaben nach Entfernen des
Lösungsmittels und Kugelrohrdestillation 20 g als farbloses
30 Öl. Die ¹H-NMR-spektroskopischen Daten stehen mit der
Struktur im Einklang.

Beispiel 3

N-Nonanoyl-2-pyrrolidon-5-carbonsäure

- 19,4 g (0,15 Mol) L-Pyroglutaminsäure wurden mit 30,4 g (0,3 Mol) Triethylamin in 100 ml Acetonitril vorgelegt und
5 innerhalb von 20 Minuten 26,5 g (0,15 Mol) Nonanoylchlorid bei 20 °C zugetropft. Anschließend ließ man 4 h bei 50 °C rühren, filtrierte die Reaktionsmischung, entfernte das Lösungsmittel des Filtrats im Rotationsverdampfer, nahm den Rückstand in H₂O auf und stellte die schwach saure Lösung
10 mit Kaliumhydroxid neutral. Die wäßrige Phase wurde mit Essigsester gewaschen, auf einen pH-Wert von 2 gestellt, mit Essigester extrahiert, getrocknet (MgSO₄) und das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Es wurden 26,3 g als farblosen Feststoff erhalten. Die ¹H-NMR-
15 spektroskopischen Daten stehen mit der Struktur im Einklang.

Beispiel 4

N-Nonanoyl-2-pyrrolidon-5-carbonsäure-natriumsalz

- 20 Das gemäß Beispiel 3 hergestellte Produkt wurde in 100 ml Ethanol gelöst, die Lösung mit zur Carbonsäure äquivalenter Menge ethanolischer NaOH (1-molar) versetzt; anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt.

25 Beispiel 5

Persäurebildung aus Aktivatoren gemäß Beispiel 1 bis 4 und deren Stabilität:

- Zu jeweils 1 Liter Wasser, auf 40 °C temperiert, wurden 8 g eines bleichmittelfreien zeolithhaltigen Waschmittel-
30 Turmpulver, 1,5 g Natriumperborat-monohydrat (Pbmh) und 0,5 g Aktivator zugegeben. In bestimmten Zeitabständen

- wurden 100 ml-Proben entnommen, diese sofort auf ein Gemisch aus 250 g Eis und 15 ml Eisessig gegeben und anschließend nach Zugabe von Kaliumjodid mit 0,1 n Natriumthiosulfatlösung und Stärke als Indikator titriert.
- 5 Unter den angegebenen Bedingungen wurden nur die in situ gebildeten Persäuren erfaßt. Die Ergebnisse - Gehalt Äquivalente Persäure in Zeitabhängigkeit - folgen aus Tabelle 1.

10 Tabelle 1: Persäurebildung und -stabilität

| Aktivator gemäß Beispiel | 1 | 2 | 3 | 4 |
|--------------------------|-----------------------------------|------|------|------|
| Zeit (Min) | Persäure - Äquivalente (gemessen) | | | |
| 2 | 1,23 | 0,17 | 0,15 | 0,25 |
| 10 | 0,76 | 0,54 | 0,42 | 0,52 |
| 20 | 0,46 | 0,59 | 0,57 | 0,58 |
| 30 | 0,21 | 0,53 | 0,59 | 0,56 |
| 40 | | 0,50 | 0,59 | 0,52 |
| 50 | | 0,45 | 0,55 | 0,46 |

- Aus dem Verlauf der Persäurebildung und deren Abbau ist erkennbar, daß der Aktivator gemäß Beispiel 1 unter den Testbedingungen gut löslich ist und nach kurzer Zeit etwa
- 15 62 % der theoretisch möglichen Persäuremenge verfügbar ist. Die Aktivatoren der Beispiele 2 bis 4 zeigen eine höhere Stabilität der gebildeten Persäure. Die Persäurebildung wird durch Verwendung eines Aktivators in der Salzform gegenüber demjenigen in der Säureform beschleunigt.

Beispiel 6

Bleichleistung der Aktivatoren an Geweben (Baumwolle; WFK-Tomatenketchup) mit Testanschmutzungen in einem Laborwaschgerät bei 40 °C.

- 5 Die Prüfung erfolgt im Launderometer (Typ Atlas) unter Verwendung eines bleichmittel- und aktivatorfreien handelsüblichen Waschmittels aus dem US-Markt (TIDE-Ultra®).

| | |
|--------------------|------------------------|
| Waschflotte: | 200 ml |
| 10 Wasserhärte: | 5 °d |
| Temperatur: | 40 °C |
| Spülen: | Leitungswasser 3*30 s |
| Flottenverhältnis: | 1 : 20 Ca:Mg = 2,7 : 1 |
| Waschzeit: | 15 Min. |

- 15 Die Einsatzmengen (g pro Waschflotte) sowie Testergebnisse folgen aus der Tabelle 2. Die Bestimmung der Remissionszunahme erfolgte bei 460 nm (Datacolor Elrepho 2000, Xenonlampe, UV-Sperrfilter 420 nm, BaSO₄ als Standard (100 %)).

Tabelle 2:

| Test-Nr. | a | b | c | d | e | f | g |
|-------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Zusammensetzung: | | | | | | | |
| Waschmittel | 0,27 | 0,27 | 0,27 | 0,27 | 0,27 | 0,27 | 0,27 |
| Pbmh | 0,015 | 0,015 | 0,015 | 0,015 | 0,015 | 0,015 | 0,015 |
| Aktivator aus Beispiel 1 | 0,015 | 0,023 | | | | | |
| Aktivator aus Beispiel 2 | | | 0,015 | 0,037 | | | |
| Aktivator aus Beispiel 4 | | | | | 0,015 | 0,019 | |
| Aktivator TAED (zum Vergleich) | | | | | | | 0,016 |
| Testanschmutzung: Tomatenketchup | | | | | | | |
| % Remissions- zunahme | 19,0 | 20,9 | 16,2 | 16,6 | 16,4 | 17,1 | 17,6 |

Beispiel 7

Die Bleichwirkung des Aktivators gemäß Beispiel 4 wurde an sechs Testanschmutzungen auf Baumwolle (Bandy-black-Lehm; WFK-BW: Tee, Curry, Rotwein, Kaffee, Tomatenketchup) im Vergleich zu TAED im Launderometer (Atlas) getestet.

| | |
|------------------------------|---------------------------|
| Temperatur: | 60 °C |
| Zugabemengen: Waschmittel *) | 3,8 g/l |
| Pbmh | 0,71 g/l |
| Aktivator | 0,24 g/l |
| 10 Flottenverhältnis: | 1 : 20 |
| Waschflotte: | 200 ml |
| Waschzeit: | 15 Min. (Laborwaschgerät) |
| Wasserhärte: | 14 °d |
| Spülen: | 3 x 30 s |

15 Die aus sechs Testanschmutzungen ermittelte (arithmetisches Mittel) Bleichwirkung, angegeben als % Remissionszunahme (Meßbedingungen analog Beispiel 6), betrug

| | |
|--------------|--------|
| Aktivator 4: | 18,1 % |
| TAED: | 18,2 % |

20

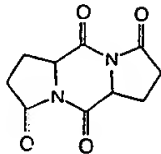
*) Waschmittelbestandteile in g/l Flotte

| | | |
|----|-------------------------|------|
| | Alkylbenzolsulfonate | 0,52 |
| | Fettalkoholethoxylate | 0,35 |
| | Seife | 0,10 |
| 25 | Zeolith A | 1,52 |
| | Polycarboxylate | 0,18 |
| | Soda | 0,76 |
| | Na- und Mg-silikate | 0,24 |
| | CMC | 0,06 |
| 30 | Hilfsstoffe (insgesamt) | 0,07 |

Patentansprüche

1. Verwendung von N-acylierten Pyroglutaminsäurederivaten der Formel (I)

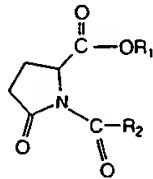
5



Formel (I)

oder allgemeinen Formel (II)

10



Formel (II)

worin bedeuten:

15

R¹ Wasserstoff, C₁- bis C₄-Alkyl, Alkalimetall oder Ammonium,

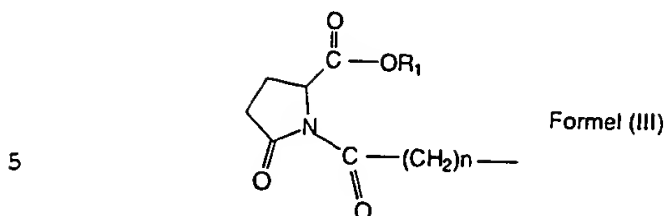
20

R² linearer oder verzweigter gesättigter oder olefinisch ungesättigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 11 C-Atomen, dessen längste Kette durch eine oder mehrere Etherbrücken unterbrochen sein kann und der zusätzlich ein oder zwei Substituenten aus der Reihe Carboxy, C₁- bis C₃-Alkoxy, -N((C₁-C₃)alkyl)₃⁺Cl⁻, Phenyl oder ein- oder zweifach substituiertes Phenyl aufweisen kann, oder Phenyl oder ein- oder zweifach substituiertes Phenyl, wobei die Substituenten C₁- bis C₄-Alkyl, Carboxy, -SO₃H, -CN, -N((C₁-C₃)alkyl)₃⁺Cl⁻ oder -NO₂ sein können,

25

30

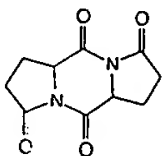
oder ein Rest der allgemeinen Formel (III)



wobei R^1 die vorgenannte Bedeutung hat und n für eine ganze Zahl zwischen 2 und 12 steht,

- 10 als Aktivatoren für anorganische Persauerstoffverbindungen in wäßrigen Systemen, insbesondere in Bleich-, Reinigungs-, Wasch- und Desinfektionsflotten.
2. Verwendung nach Anspruch 1,
15 dadurch gekennzeichnet, daß zur Aktivierung die Verbindung der Formel (I), also Cyclo-[pyroglutamyl-pyroglutamyl], eingesetzt wird.
3. Verwendung nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
20 daß zur Aktivierung N-Acetyl-pyroglutaminsäure oder N-Nonanoyl-pyroglutaminsäure oder ein Alkalisalz der genannten Säuren eingesetzt wird.
4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,
25 daß als Persauerstoffverbindung Wasserstoffperoxid, ein Perborat oder Percarbonat eingesetzt wird.
5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet,
30 daß zur Aktivierung von 1 Mol Aktivsauerstoff 0,05 bis 1 Mol Aktivator eingesetzt wird.

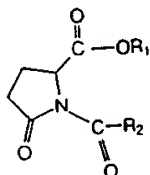
6. Bleich-, Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionsmittel,
 enthaltend eine anorganische Persauerstoffverbindung
 und einen Aktivator,
 dadurch gekennzeichnet,
 5 daß es als Aktivator ein N-acetyliertes
 Pyroglutaminsäurederivat der Formel (I)



Formel (I)

10

oder allgemeinen Formel (II)



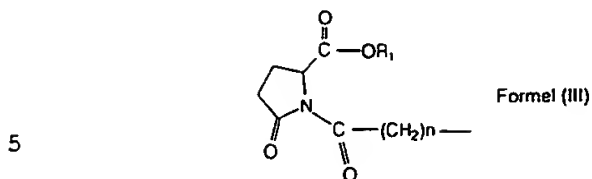
Formel (II)

15

worin bedeuten:

- R¹ Wasserstoff, C₁- bis C₄-Alkyl, Alkalimetall oder
 Ammonium,
 20 R² linearer oder verzweigter gesättigter oder
 olefinisch ungesättigter Kohlenwasserstoffrest mit 1
 bis 11 C-Atomen, dessen längste Kette durch eine
 oder mehrere Etherbrücken unterbrochen sein kann und
 der zusätzlich ein oder zwei Substituenten aus der
 Reihe Carboxy, C₁- bis C₃-Alkoxy,
 25 -N((C₁-C₃)alkyl)₃⁺Cl⁻, Phenyl oder ein- oder
 zweifach substituiertes Phenyl aufweisen kann,
 oder Phenyl oder ein- oder zweifach substituiertes
 Phenyl, wobei die Substituenten C₁- bis C₄-Alkyl,
 Carboxy, -SO₃H, -CN, -N((C₁-C₃)alkyl)₃⁺Cl⁻ oder -NO₂
 30 sein können,

oder ein Rest der allgemeinen Formel (III)



wobei R^1 die vorgenannte Bedeutung hat und n für eine ganze Zahl zwischen 2 und 12 steht,

10 enthält.

7. Mittel nach Anspruch 6,
dadurch gekennzeichnet,
daß es als Aktivator Cyclo-[pyroglutamyl-pyroglutamyl]
enthält.
- 15 8. Mittel nach Anspruch 6,
dadurch gekennzeichnet,
daß es als Aktivator N-Nonanoyl-pyroglutaminsäure oder
ein Alkalisalz der Säure enthält.
9. Mittel nach einem der Ansprüche 6 bis 8,
20 dadurch gekennzeichnet,
daß es als anorganische Persauerstoffverbindung ein
Perborat oder Percarbonat enthält und pro Mol
Aktivsauerstoff 0,05 bis 1 Mol Aktivator.
10. N-Nonanoyl-pyroglutaminsäure und deren Alkalisalze.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 94/02569

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C11D3/39

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C11D C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| X | EP,A,0 427 224 (KAO CORPORATION) 15 May 1991 see page 2, line 33 - page 3, line 26 see page 5, line 33 see page 6, line 22 - line 35 --- | 1,3-6,8, 9 |
| A | JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol.74, no.10, 24 May 1952, WASHINGTON, DC US pages 2859 - 2864 J. A. KING ET. AL. 'The Reaction of Glutamic Acid with Acetic Anhydride and Pyridine' cited in the application * page 2859, formula V * * page 2861, formula IX * --- | 1 |

-/--

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 November 1994

Date of mailing of the international search report

28.11.94

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Ketterer, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Patent Application No

PCT/EP 94/02569

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|----------|--|-----------------------|
| A | EP,A,0 399 584 (UNILEVER NV) 28 November 1990 see page 4, line 11 - line 20 see page 4, line 32, right-hand side of the formula | 1,3-6,8, 9 |
| X | --- EP,A,0 135 444 (LABORATOIRES SEROBIOLOGIQUES S. A.) 27 March 1985 see page 6, line 30 see page 7, line 2 - line 3 ----- | 10 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int: onal Application No

PCT/EP 94/02569

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|---|--|
| EP-A-0427224 | 15-05-91 | CA-A- 2029433 US-A- 5220051 JP-A- 3246263 | 09-05-91 15-06-93 01-11-91 |
| EP-A-0399584 | 28-11-90 | AU-B- 616356 AU-A- 5483990 JP-A- 3017197 US-A- 5106528 | 24-10-91 15-11-90 25-01-91 21-04-92 |
| EP-A-0135444 | 27-03-85 | FR-A- 2551751 JP-A- 60149559 | 15-03-85 07-08-85 |

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C11D3/39

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)
IPK 6 C11D C07D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| X | - EP, A, 0 427 224 (KAO CORPORATION) 15. Mai 1991 siehe Seite 2, Zeile 33 - Seite 3, Zeile 26 siehe Seite 5, Zeile 33 siehe Seite 6, Zeile 22 - Zeile 35 --- | 1, 3-6, 8, 9 |
| A | JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, Bd. 74, Nr. 10, 24. Mai 1952, WASHINGTON, DC US Seiten 2859 - 2864 J. A. KING ET. AL. 'The Reaction of Glutamic Acid with Acetic Anhydride and Pyridine' in der Anmeldung erwähnt * page 2859, formula V * * page 2861, formula IX * --- | 1 |

-/--

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

7. November 1994

Abschließdatum des internationalen Recherchenberichts

28.11.94

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Ketterer, M

C.(Fortsetzung) ALS WESSENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| A | EP,A,0 399 584 (UNILEVER NV) 28. November 1990 siehe Seite 4, Zeile 11 - Zeile 20 siehe Seite 4, Zeile 32, Formel ganz rechts --- | 1,3-6,8, 9 |
| X | EP,A,0 135 444 (LABORATOIRES SEROBIOLOGIQUES S. A.) 27. März 1985 siehe Seite 6, Zeile 30 siehe Seite 7, Zeile 2 - Zeile 3 ----- | 10 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In nationales Aktenzeichen

PCT/EP 94/02569

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|----------|-------------------------------|
| EP-A-0427224 | 15-05-91 | CA-A- | 2029433 | 09-05-91 |
| | | US-A- | 5220051 | 15-06-93 |
| | | JP-A- | 3246263 | 01-11-91 |
| EP-A-0399584 | 28-11-90 | AU-B- | 616356 | 24-10-91 |
| | | AU-A- | 5483990 | 15-11-90 |
| | | JP-A- | 3017197 | 25-01-91 |
| | | US-A- | 5106528 | 21-04-92 |
| EP-A-0135444 | 27-03-85 | FR-A- | 2551751 | 15-03-85 |
| | | JP-A- | 60149559 | 07-08-85 |

THIS PAGE BLANK (USPTO)